

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095557 A1

(51) 国際特許分類: C10M 107/24, 107/34 // C10N
20:00, 20:02, 20:04, 30:00, 30:06, 40:30

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005955

(22) 国際出願日: 2005 年3 月29 日 (29.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-110507 2004 年4 月2 日 (02.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1 番1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 時合 健生 (TOKIAI, Takeo) [JP/JP]; 〒2990107 千葉県市原市姉崎海岸2 4 番地4 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2 5 番2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: REFRIGERATING MACHINE OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 冷凍機油組成物

(57) Abstract: A refrigerating machine oil composition which comprises (A) a refrigerant comprising a C₁₋₈ hydrocarbon compound as a major component and (B) a base oil comprising a polyalkylene glycol ether having a specific structure and/or a polyvinyl ether having a specific structure and in which the solubility of the refrigerant (A) in the base oil (B) as measured at 40°C and 1.2 MPa is 40 mass% or lower and the refrigerating machine oil composition has a solution viscosity as measured at 90°C and 2.3 MPa of 0.1 mm²/s or higher. The refrigerating machine oil and the hydrocarbon refrigerant have adequate solubility in each other. The refrigerating machine oil attains sufficient lubrication. Even when the amount of the hydrocarbon refrigerant used is smaller than in conventional compositions, sufficient cooling is attained.

(57) 要約: (A) 炭素数1~8の炭化水素化合物を主成分とする冷媒、(B) 特定の構造をもつポリアルキレングリコールエーテル類及び/又は特定の構造をもつポリビニルエーテル類からなる基油を含有し、かつ40°C、1.2 MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量%以下であり、90°C、2.3 MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が0.1 mm²/s以上である冷凍機油組成物であって、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油の潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくても、十分に冷却することのできる冷凍機油組成物を提供する。

WO 2005/095557 A1

明 細 書

冷凍機油組成物

技術分野

[0001] 本発明は、冷凍機油組成物に関し、特に炭化水素化合物を主成分とする冷媒を用いる冷凍機油組成物に関する。

背景技術

[0002] 圧縮型冷凍機は、一般に圧縮機、凝縮器、膨張弁、蒸発器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。このような圧縮型冷凍機においては、装置の種類にもよるが、一般に、圧縮機内では50℃以上の温度に、冷却器内では-40℃程度の温度となるので、通常-40～+50℃の範囲の温度にさらされる条件下であっても、冷媒と潤滑油が、少なくともその一部が相溶状態となり、冷凍機の可動部分を潤滑し、循環する必要がある。

従来、圧縮型冷凍機の冷媒としては、ジクロロフルオロメタン(R-12)やクロロジフルオロメタン(R-22)などが多く用いられ、また潤滑油としては、種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかし、R-12やR-22などのクロロフルオロカーボン、オゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近ではオゾン層を破壊するおそれが少ない水素含有フロン化合物、特に1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R-134a)が注目されてきた。

しかしながら、これらの水素含有フロン化合物は、地球温暖化への影響が懸念され、このような問題のない自然系冷媒が見直され、その一つとして炭化水素系の冷媒が検討されつつある。

[0003] 炭化水素系冷媒を圧縮型冷凍機の冷媒として用いた場合に、潤滑油として従来一般的に使用されている鉱油やアルキルベンゼンを使用すると、基油に冷媒が完全に溶解するために、基油の粘度の減少が起り、潤滑性能が不足する。その結果、耐摩耗性が不十分となり、またシール性が悪化して、長期間にわたっての安定使用が困難になる等の結果となる。

また、炭化水素系の冷媒は可燃性があり、外部に漏洩した場合の影響を少なくする

との観点から、冷凍システムに使用する冷媒封入量を抑制することが検討されているが、冷凍機油に溶解した状態で存在する冷媒は、冷却作用が低下することから、潤滑油中への溶解分を考慮すると、ある程度多量の冷媒を含有させることが必要であり、冷媒含有量の削減が大きな問題となっていた。

以上のように、炭化水素系冷媒を用いる場合には、潤滑油は冷凍機内を循環し、冷凍機の可動部分を潤滑することができる範囲で、ある程度の相溶性を有していなければならない、一方で炭化水素系冷媒の使用量を削減するとの観点からは、該相溶性はなるべく小さいものが求められていた。

[0004] 上記問題点に鑑み、炭化水素系冷媒を用いる場合の冷凍機油が、種々提案されており、例えばポリエチレングリコールタイプのもの、ポリプロピレングリコールタイプのもの、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合タイプのもの、及びポリビニルエーテルタイプのものから選ばれる少なくとも1種からなる冷凍機油が開示されている(特許文献1、特許請求の範囲参照)。

しかしながら、特許文献1には、上記ポリアルキレングリコール油等について、炭化水素系冷媒用として効果を奏する末端の構造や、分子量等の記載が一応はあるものの、実際にこれらを炭化水素系冷媒とともに潤滑油として使用した場合に、冷媒との相互溶解度、及び冷媒が溶解した場合の潤滑油が効果を示す指標である溶解粘度等については一切開示がなく、効果を有する範囲が実証されていない。

また、ポリアルキレングリコール油に関しては、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合タイプのものにおいて、末端の構造と、エチレングリコール単位(以下「EO」という)とプロピレングリコール単位(以下「PO」という)の比率の相関に着目した出願を、本出願人がなしている(特許文献2、特許請求の範囲参照)。

[0005] 特許文献1:特開平11-349970号公報

特許文献2:特開平10-158671号公報

発明の開示

[0006] 本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、上記特許文献2に開示される発明をさらに改良したものである。すなわち、炭化水素系冷媒を主成分とする冷媒を用いた冷凍機油組成物であって、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶

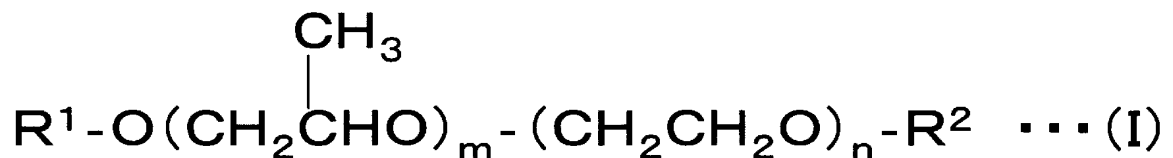
解性が適当であり、冷凍機油の潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくても、十分に冷却することのできる冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

[0007] 本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、基油として、特定の構造を有するポリアルキレングリコールエーテル類及び／又はポリビニルエーテル類を用いることで、炭化水素系冷媒と適度な相溶性を実現することができ、また該冷凍機油の構造を制御して、基油に対する冷媒の溶解度、及び基油と冷媒で構成される冷凍機油組成物の溶解粘度をある範囲にすることによって、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成したものである。

[0008] すなわち、本発明は、

(1) (A) 炭素数1～8の炭化水素化合物を主成分とする冷媒、(B) 下記一般式(I)

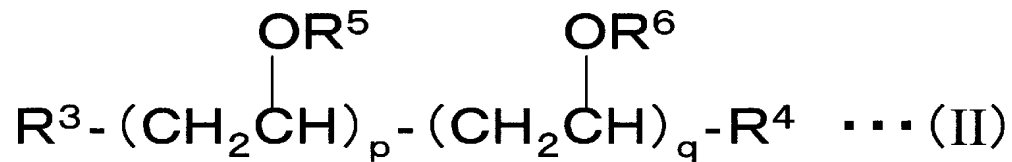
[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない。 m 及び n は、それぞれ1以上の整数であり、 $n/(m+n)$ は0.4を越える。)

で表されるポリアルキレングリコールエーテル類、及び／又は下記一般式(II)

[化2]



(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示す。 R^5 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^6 は炭素数2～4の炭化水素基を示し、 R^6 で示される炭化水素基の炭素数は R^5 で示される炭化水素基の炭素数よりも大きい。 p は1以上の整数であり、 q は0又1以上の整数である。)

で表されるポリビニルエーテル類からなる基油を含有し、かつ以下の要件を満足する冷凍機油組成物、

(イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量%以下である

(ロ) 90℃、2. 3MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が0. 1mm²/s以上である

(2) 前記一般式(II)において、 $p/(p+q)$ が0. 1以上である上記(1)に記載の冷凍機油組成物、

(3) 前記一般式(II)において、 R^5 がメチル基である上記(2)に記載の冷凍機油組成物、

(4) (イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～40質量%である上記(1)～(3)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、

(5) (イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～30質量%である上記(4)に記載の冷凍機油組成物、

(6) (イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が5～25質量%である上記(5)に記載の冷凍機油組成物、

(7) (ロ) 90℃、2. 3MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が、0. 5mm²/s以

上である上記(1)～(6)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、
(8)(B)基油の重量平均分子量(Mw)が、500以上である上記(1)～(7)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、及び
(9)(B)基油の酸素原子含有量が、10質量%以上である上記(1)～(8)のいずれかに記載の冷凍機油組成物、
を提供するものである。

[0009] 本発明の冷凍機油組成物によれば、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油による潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のもより少なくても、十分に冷却することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

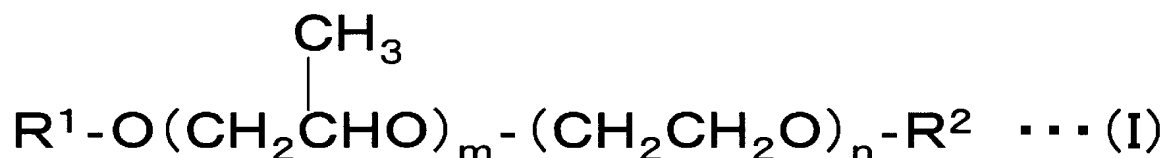
[0010] 本発明の冷凍機油組成物は、(A)炭素数1～8の炭化水素化合物を主成分とする冷媒を含有するものである。本発明において用いられる(A)成分(冷媒)の主成分である炭化水素化合物の炭素数は1～8であり、好ましくは1～5、さらに好ましくは3～5である。炭素数が9以上であると沸点が高くなりすぎ冷媒としては好ましくない。本発明に用いられる炭化水素化合物の例としては、メタン、エタン、エチレン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタンなどを挙げることができる。

これらの炭化水素化合物は1種を単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。また、炭化水素化合物だけで冷媒としてもよいし、炭化水素化合物にR-134a等のハイドロフルオロカーボン、エーテル、CO₂などの他の冷媒を混合したものも使用することができる。

なお、本発明において、主成分とは50質量%以上を含有する場合をいう。

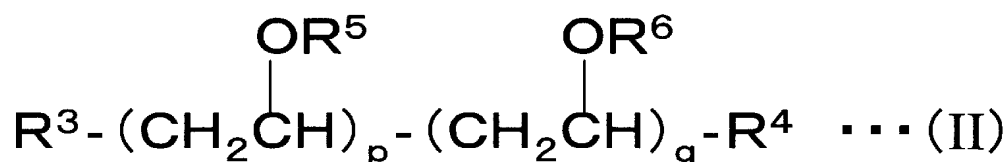
[0011] 本発明の冷凍機油組成物は、(B)基油として、下記一般式(I)

[0012] [化3]



[0013] で表されるポリアルキレングリコールエーテル類、及び／又は下記一般式(II)

[0014] [化4]



[0015] 表されるポリビニルエーテル類を含有するものである。

一般式(I)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよいが、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない。 R^1 及び R^2 が同時に水素原子であると、潤滑性及び安定性が低いという不都合がある。

[0016] 上記一般式(I)の R^1 、 R^2 における炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、

各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ベンジル基、各種メチルベンジル基等の芳香族基などを挙げることができる。また炭素数2～18のアシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ベンゾイル基などを挙げることができる。

これらの炭化水素基又はアシル基の炭素数が18を超えると、冷媒である炭化水素との相溶性が著しくよくなり、炭化水素が任意の割合で完全に溶解するようになる。以上の観点から、上記一般式(I)の R^1 、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基が最も好ましい。

- [0017] 上記一般式(I)の繰り返し単位であるPOとEOのモル比率は、POの繰り返し数を m 、EOの繰り返し数を n とした場合に、 m 及び n がそれぞれ1以上の整数であつて、 $n/(m+n)$ が0.4を越えるものであることを必須とする。この条件を満足することによって、炭化水素系冷媒との適度な相溶性が確保される。また、ここでPOとEOは、上記 m と n の関係を満足するものであれば、ブロック体でもランダム体でもよい。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として上記一般式(I)のポリアルキレングリコールエーテルを1種単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0018] 次に、一般式(II)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。好ましくは、 R^3 及び R^4 がともに水素原子である。

上記一般式(II)の R^3 及び R^4 における炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであつてもよい。炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基の具体例としては、 R^1 及び R^2 で挙げたものと同様である。これらの炭化水素基又はアシル基の炭素数が18を超えると、冷媒である炭化水素との相溶性が著しくよくなり、炭化水素が任意の割合で完全に溶解するようになる。炭化水素基又はアシル基の中では、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

[0019] 次に、 R^5 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^6 は炭素数2～4の炭化水素基を示し、 R^6 で示される炭化水素基の炭素数は、 R^5 で示される炭化水素基の炭素数よりも大きい。 R^5 と R^6 の組合せは種々あり、例えば R^5 がメチル基の場合には、 R^6 はエチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基であり、特に R^5 がメチル基、 R^6 がエチル基の組合せが最も好ましい。

R^5 を側鎖にもつ繰り返し単位の数 p と、 R^6 を側鎖にもつ繰り返し単位の数 q は、 p が1以上の整数であり、 q が0又は1以上の整数である。また、 $p/(p+q)$ は0.1以上であることが好ましい。

特に、 R^5 がメチル基であり、 R^6 が炭素数2～4の炭化水素基であり、 $p/(p+q)$ が0.1以上であることが好ましい。この条件を満足することにより、炭化水素系冷媒との適度な相溶性が確保される。以上の観点から、 R^5 がメチル基であり、 R^6 が炭素数2～4の炭化水素基の場合の $p/(p+q)$ は0.5以上であることがさらに好ましい。なお、 R^5 を側鎖にもつ繰り返し単位と、 R^6 を側鎖にもつ繰り返し単位は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。

本発明の冷凍機油組成物においては、基油として上記一般式(II)のポリビニルエーテルを1種単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、本発明の冷凍機油組成物の(B)基油として、上記一般式(I)のポリアルキレングリコールエーテルと、上記一般式(II)のポリビニルエーテルを混合して使用することもできる。

[0020] 次に、本発明において、(B)成分の基油は、その重量平均分子量(Mw)が500以上であることが好ましい。重量平均分子量が500以上であると、潤滑に際し、必要な粘度を十分得ることができる。以上の観点から、分子量は700以上であることが好ましい。一方、低温時の粘性抵抗を考慮すると重量平均分子量は、5000以下が好ましい。

また、本発明において、(B)成分の基油は、100℃における動粘度が $2\sim 200\text{mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。動粘度が $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上であると、十分なシール性が得られるとともに、十分な潤滑性能が確保される。また、 $200\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であると、低温時の粘性抵抗が大きくなり過ぎることがなく、トルク増大による起動不能等の問題を生

じない。このような観点から、100℃における動粘度の範囲は $5\sim 100\text{mm}^2/\text{s}$ であることが好ましい。

さらに、本発明において、(B)成分の基油は、基油中の酸素原子含有量が、10質量%以上であることが好ましい。基油に一定量以上の酸素含有量を与えることで、(B)基油に極性を付与し、(A)炭化水素系冷媒との相溶性を制御するものである。基油中の酸素原子含有量が10質量%以上であると、後述する(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度を好ましい範囲にコントロールすることができる。また、該溶解度が後述する範囲であれば、基油中の酸素原子含有量の上限值は特に制限されないが、適度な冷凍機油と炭化水素冷媒の相溶性を考慮すると、基油中の酸素原子含有量は、30質量%以下であることが好ましい。

[0021] 本発明の冷凍機油組成物において、(A)炭化水素系冷媒と(B)基油の使用量については、(A)成分/(B)成分の質量比で $10/90\sim 99/1$ の範囲にあることが好ましい。(A)成分/(B)成分の質量比が $10/90$ 以上である場合には十分な冷凍能力が得られ、また(A)成分/(B)成分の質量比が $99/1$ 以下であれば、十分な潤滑性能を得ることができる。このような観点から、上記(A)成分/(B)成分の質量比は、 $95/5\sim 30/70$ の範囲にあるのがさらに好ましい。

[0022] 本発明の冷凍機油組成物は、40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量%以下であることを必須とする。冷媒の溶解度が40質量%を超えると、冷凍に必要な冷媒の絶対量を多くする必要が生じてしまう。

また、冷媒の溶解度の下限值については、冷凍機内での潤滑が十分行える範囲で特に限定されないが、通常2質量%以上であることが好ましく、従って、冷媒の含有量及び潤滑性能を両立するとの観点から、40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度は、 $2\sim 40$ 質量%であることが好ましい。また、同様の観点から該溶解度は、30質量%以下であることがさらに好ましく、 $5\sim 25$ 質量%であることが特に好ましい。

[0023] 次に、本発明の冷凍機油組成物は、90℃、2.3MPaにおける溶解粘度が $0.1\text{mm}^2/\text{s}$ 以上であることを必須とする。溶解粘度が $0.1\text{mm}^2/\text{s}$ 以上であると、冷凍機の系内を循環し、冷凍機内の可動部分を潤滑するのに十分な粘度となる。以上の観

点から、90℃、2.3MPaにおける溶解粘度は、 $0.5\text{mm}^2/\text{s}$ 以上であることがより好ましい。また、溶解粘度の上限については、低温時の粘性抵抗を考慮すると、 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。

[0024] 本発明の冷凍機油組成物は、適度に(A)炭化水素系冷媒と(B)基油が相溶しており、(A)成分/(B)成分の質量比が、5/95～95/5(油分率5～95%)である場合に、 $-50\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で、(A)炭化水素系冷媒と(B)基油が、二層に分離していることが好ましい。

[0025] 本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種の添加剤、トリクレジルホスフェート(TCP)などのリン酸エステルやトリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステルなどの極圧剤;フェノール系、アミン系の酸化防止剤;フェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などの安定剤;ベンゾトリアゾールやその誘導体などの銅不活性化剤;シリコーン油やフッ化シリコーン油などの消泡剤などを適宜配合することができる。さらに、耐荷重添加剤、塩素捕捉剤、清浄分散剤、粘度指数向上剤、油性剤、防錆剤、腐食防止剤、流動点降下剤等を所望に応じて添加することができる。これらの添加剤は、通常本発明の冷凍機油組成物中に、0.5～10質量%の量で含有される。

[0026] 本発明の潤滑油組成物は、種々の冷凍機に使用可能である。特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに適用でき、圧縮機—凝縮器—膨張弁—蒸発器からなる通常の圧縮式冷凍サイクルに好ましく適用できる。

実施例

[0027] 次に、実施例及び比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(物性測定方法及び評価方法)

(1)動粘度

JIS K2283—1983に準じ、ガラス製毛管式粘度計を用いて、温度40℃及び100℃の動粘度を測定した。

(2)密度

JIS K 2249に準じ測定した。

(3) 重量平均分子量

ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)法により測定した。用いた装置はJASCO社製「C O-2055」、カラムとしてはJASCO社製「LF404」と「KF606M」を連結させたものを使用した。

(4) 酸素原子含有量

元素分析により、炭素(C)、水素(H)、窒素(N)の量を測定し、総重量より差し引いて算出した。

(5) 冷媒溶解度

ガラス製耐圧容器に所定量の供試油及び冷媒を封入し、温度を室温から120℃付近まで昇温した。冷媒を溶解した供試油の体積及びその時の圧力から、計算により温度／圧力／溶解度曲線を作成した。この溶解度曲線から40℃、1.2MPaでの、供試油に対する冷媒の溶解度(質量%)を算出した。

(6) 二層分離温度

耐圧ガラス容器に、供試油の量が3質量%となるように、供試油及び冷媒を採取した。次いで、恒温槽中で、相溶性について、室温から-50℃まで徐々に冷却し、相分離が始まる温度を、光学センサーを用いて測定した。また、室温から+50℃まで徐々に昇温し、同様に相分離が始まる温度を、光学センサーを用いて測定した。

(7) 溶解粘度

所定量の供試油及び冷媒を入れた耐圧ガラス容器内にて、圧力2.3MPa、温度-90℃の条件下、粘度計を用いて測定した。

(8) 潤滑性試験

冷媒10g及び供試油40gについて、密閉型ブロックオンリング試験機を用い、荷重100kgf、回転数100rpm、室温にて60分試験を行い、その摩耗幅を測定した。

[0028] 製造例1 (ポリアルキレングリコールエーテル)

攪拌機、液導入管を取り付けた200ミリリットルステンレス鋼製オートクレーブに、粉末状ナトリウムメトキシド3.0g(0.056モル)を加えて密閉し、105℃に加熱し、攪拌下にプロピレンオキシド100gを液導入管より10時間かけてオートクレーブに圧入した。オートクレーブを室温まで冷却した後、さらに氷水中で冷却しながらヨウ化メチル

19g(0.13モル)を加えた。攪拌下にオートクレーブを90℃まで徐々に加熱した後、90℃で4時間反応させた。反応混合物をガラス製300ミリリットルフラスコに移し、減圧下に加熱してトルエンを留去した後、遠心分離により析出したヨウ化ナトリウムを除去した。液に水100ミリリットル、メタノール200ミリリットルを加えて溶解した後、溶液を陽イオン交換樹脂200ミリリットル、次いで陰イオン交換樹脂200ミリリットルのカラムを通した。溶媒を留去後、真空ポンプ減圧下(13.3Pa(0.1mmHg)), 100℃, 1時間加熱して目的とするポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル(平均分子量870)93gを得た。

[0029] 製造例2及び3(ポリアルキレングリコールエーテル)

プロピレンオキシド100gに代えて、第1表に記載する量のプロピレンオキシドとエチレンオキシドの混合物を、オートクレーブに圧入したこと以外は、製造例1と同様にし、ポリアルキレングリコールエーテルを製造した。各製造例における冷凍機油の構造及び物性について、第1表に示す。

[0030] [表1]

第1表

		製造例1	製造例2	製造例3
原料(g)	エチレンオキシド	0	40	70
	プロピレンオキシド	100	60	30
n/(m+n)		0	0.4	0.7
動粘度 (mm ² /s)	40℃	44.0	47.8	73.1
	100℃	9.6	10.9	16.0
粘度指数		211	227	234
密度(15℃)(g/cm ³)		0.994	1.031	1.074
重量平均分子量		870	1090	1360
酸素原子含有量(質量%)		36	32	30

[0031] 製造例4(ポリビニルエーテル)

特開平6-128184号公報の実施例3に記載される方法に準拠して、以下のように

製造した。

(1) 触媒調製

(1-1) 触媒調製例1

ラネーニッケル(川研ファインケミカル社製, 商品名「M300T」)100g(含水状態)をフラスコに取り、無水エタノール100gを加えてよく混合した。その後、静置してラネーニッケルを沈降させ、デカンテーションにより上澄み液を除去した。フラスコ内に残ったラネーニッケルに対し、上記の操作を5回行った。

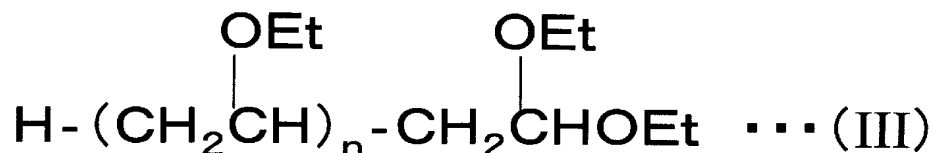
(1-2) 触媒調製例2

ゼオライト(東ソー社製, 商品名「HSZ330HUA」)20gを100mlのナス型フラスコに入れ、150℃の油浴につけ、油回転式の真空ポンプで1時間減圧状態にした。室温まで冷却後、乾燥窒素で常圧にした。

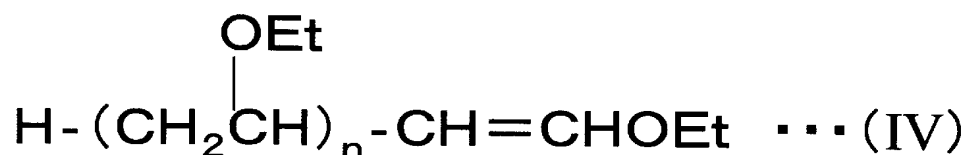
[0032] (2) 原料の調製

滴下ロート、冷却管および攪拌機を取り付けた5リットルのガラスフラスコにトルエン1000g、アセトアルデヒドジエチルアセタール500gおよび三フッ化硼素ジエチルエーテル錯体5.0gを入れた。滴下ロートにエチルビニルエーテル2500gを入れ、2時間30分かけて滴下し、氷水浴で冷却しながら約25℃に保持した。滴下終了後5分間攪拌し、反応混合物を洗浄槽中に移し、5%水酸化ナトリウム水溶液1000mlで3回洗浄し、さらに水1000mlで3回洗浄した。ロータリーエバポレーターを用い、減圧下に溶媒および未反応の原料を除去し、生成物2833gを得た。生成物は、下記式(III)及び(IV)の構造を有し、分子数の比は(III):(IV)=5:5であり、nの平均値は5.6であった。

[0033] [化5]



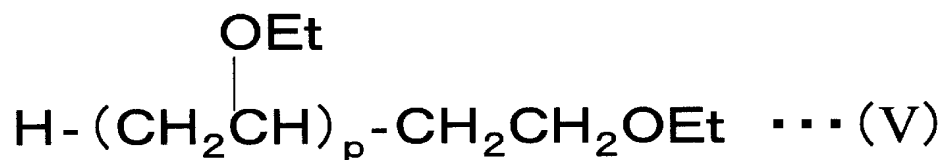
[0034] [化6]



[0035] (3) SUS-316L製の1リットルのオートクレーブに上記(2)で製造したオリゴマー200g、触媒調製例1で調製したラネーニッケル6.0g(エタノールの湿った状態で)および触媒調製例2で調製したゼオライト6.0gを入れた。オートクレーブ内に水素を導入して水素圧を981kPa(10kg/cm²)とし、約30秒間攪拌した後、脱圧した。再びオートクレーブ内に水素を導入して水素圧を981kPa(10kg/cm²)とし、約30秒間攪拌した後、脱圧した。この操作をさらに1回行った後、水素圧を2452kPa(25kg/cm²)とし、攪拌しながら30分で140℃に昇温し、同温度で2時間反応させた。昇温中および昇温後反応が起こり、水素圧の減少が認められた。なお、昇温に伴う圧力の増加、反応に伴う圧力の減少は適時減圧、加圧して水素圧を2452kPa(25kg/cm²)に調整して反応を行った。反応終了後、室温まで冷却した後減圧して常圧とした。ヘキサン100mlを加えた後30分静置し、触媒を沈降させ、反応液をデカンテーションにより除いた。ヘキサン溶液は反応液と合わせ、ろ紙を用いてろ過を行い、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下にヘキサン、水分等を除去した。収量は162gであった。原料アセタールは、式(V)で示されるエーテル化合物となり(Etはエチル基

を示す)、その転化率は100%であった。なお、上記式(IV)のエチルビニルエーテルオリゴマーも、式(V)で示されるエーテル化合物となった。すなわち、式(II)において、 R^3 と R^4 が共に水素、 R^5 がエチル基、 p は平均値で20、 q は0のポリビニルエーテル(以下「PVE」という)であった。

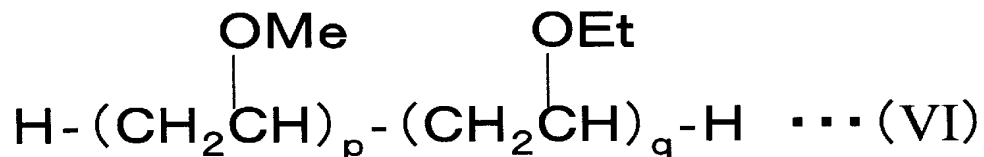
[0036] [化7]



[0037] 製造例5～7(ポリビニルエーテル)

エチルビニルエーテルに代えて、エチルビニルエーテルとメチルビニルエーテルの混合物を、第2表に示す質量比で用いたこと以外は、製造例4と同様にしてPVEを製造した。各製造例におけるPVEの構造は、式(VI)に示されるものであり(Meはメチル基を示す)、 p 及び q については第2表に示すとおりである。また、各PVEの物性を第2表に示す。

[0038] [化8]



[0039] [表2]

第2表

		製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
原料(g)	メチルビニルエーテル	0	90	88	98
	エチルビニルエーテル	100	10	12	2
p/p+q		0	0.18	0.23	1.0
動粘度 (mm ² /s)	40°C	325.2	155.2	62.7	313.7
	100°C	23.2	14.4	7.8	20.7
粘度指数		89	90	85	75
重量平均分子量		1700	900	500	1500
酸素原子含有量(質量%)		25	27	26	27

[0040] 実施例1

基油として、製造例3で製造したポリアルキレングリコールエーテル(以下「PAG」という)と、炭化水素系冷媒(小池化学(株)製「CARE40」、プロパン97.8質量%、エタン0.5質量%、i-ブタン1.2質量%及びn-ブタン0.5質量%)を用いて、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度及び二層分離温度を上記方法に従って測定した。また、該PAG50gと該炭化水素系冷媒100gを混合して、冷凍機油組成物を調製し、上記方法にて潤滑性の試験を実施した。結果を第3表に示す。

[0041] 比較例1

基油として鉱油(日本サン石油(株)製「スニソ4GSD」)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第3表に示す。

[0042] 比較例2

第3表に示すように、基油として、製造例1にて製造したPAGを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第3表に示す。

[0043] 実施例2

第3表に示すように、基油として、製造例2にて製造したPAGを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び

潤滑性の試験を実施した。結果を第3表に示す。

[表3]

第3表

	基油	冷媒溶解度 (質量%)	二層分離温度		溶解粘度 (mm ² /s)	摩耗幅 (mm)
			高温側(°C)	低温側(°C)		
実施例1	製造例3のPAG	9	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		7.0	0.74
比較例1	鉱油	53	50°C以上	-50°C以下	5.0	1.21
比較例2	製造例1のPAG	32	50°C以上	-50°C以下	2.6	1.11
実施例2	製造例2のPAG	16	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		2.9	1.05

[0044] 実施例3~5及び比較例3

第4表に示すように、基油として、製造例4~7にて製造したPVEを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭化水素冷媒の基油に対する溶解度、二層分離温度及び潤滑性の試験を実施した。結果を第4表に示す。

[0045] [表4]

第4表

	基油	冷媒溶解度 (質量%)	二層分離温度		溶解粘度 (mm ² /s)	摩耗幅 (mm)
			高温側(°C)	低温側(°C)		
実施例3	製造例5のPVE	37.5	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		6.5	0.64
実施例4	製造例6のPVE	36	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		4.0	0.91
実施例5	製造例7のPVE	32	-50°C~50°Cの範囲で二層分離		6.5	0.62
比較例3	製造例4のPVE	48.5	50°C以上	-50°C以下	7.0	0.77

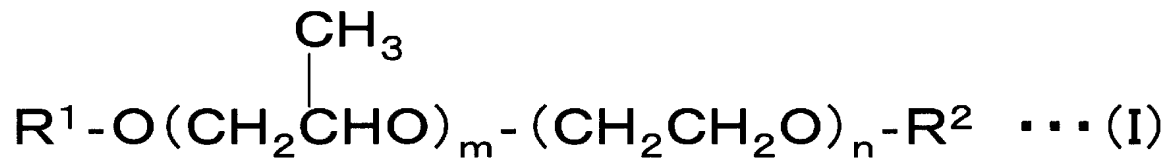
産業上の利用可能性

[0046] 本発明の冷凍機油組成物によれば、冷凍機油と炭化水素系冷媒の相互の溶解性が適当であり、冷凍機油による潤滑が十分に行われ、かつ炭化水素系冷媒の使用量が従来のものより少なくても、十分に冷却することが可能となる。また本発明の潤滑油組成物は、種々の冷凍機に使用可能であり、特に、圧縮型冷凍機の圧縮式冷凍サイクルに好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] (A)炭素数1～8の炭化水素化合物を主成分とする冷媒、(B)下記一般式(I)

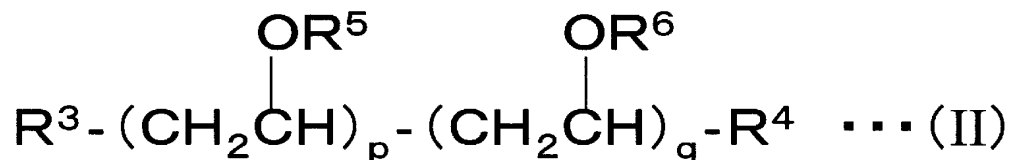
[化1]



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示し、 R^1 及び R^2 は同時に水素原子ではない。 m 及び n は、それぞれ1以上の整数であり、 $n/(m+n)$ は0.4を越える。)

で表されるポリアルキレングリコールエーテル類、及び／又は下記一般式(II)

[化2]



(式中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～18の炭化水素基又は炭素数2～18のアシル基を示す。 R^5 は炭素数1～4の炭化水素基、 R^6 は炭素数2～4の炭化水素基を示し、 R^6 で示される炭化水素基の炭素数は R^5 で示される炭化水素基の炭素数よりも大きい。 p は1以上の整数であり、 q は0又1以上の整数である。)

で表されるポリビニルエーテル類からなる基油を含有し、かつ以下の要件を満足する冷凍機油組成物。

(イ)40℃、1.2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が40質量%以下

である

(ロ) 90℃、2. 3MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が $0.1\text{mm}^2/\text{s}$ 以上である

- [2] 前記一般式(II)において、 $p/(p+q)$ が0. 1以上である請求項1に記載の冷凍機油組成物。
- [3] 前記一般式(II)において、 R^5 がメチル基である請求項2に記載の冷凍機油組成物。
- [4] (イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～40質量%である請求項1～3のいずれかに記載の冷凍機油組成物。
- [5] (イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が2～30質量%である請求項4に記載の冷凍機油組成物。
- [6] (イ) 40℃、1. 2MPaにおける(B)基油に対する(A)冷媒の溶解度が5～25質量%である請求項5に記載の冷凍機油組成物。
- [7] (ロ) 90℃、2. 3MPaにおける冷凍機油組成物の溶解粘度が、 $0.5\text{mm}^2/\text{s}$ 以上である請求項1～6のいずれかに記載の冷凍機油組成物。
- [8] (B)基油の重量平均分子量(Mw)が、500以上である請求項1～7のいずれかに記載の冷凍機油組成物。
- [9] (B)基油の酸素原子含有量が、10質量%以上である請求項1～8のいずれかに記載の冷凍機油組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C10M107/24, 107/34//C10N20:00, 20:02, 20:04, 30:00, 30:06, 40:30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C10M107/24, 105/18, 107/34, C10N20:00-20:04, 30:00, 30:06, 40:30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-324187 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), (Family: none)	1-9
X	JP 10-158671 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 June, 1998 (16.06.98), & AU 9749663 A & CN 1245523 A & EP 959121 A1 & JP 10-158667 A & JP 2004-190039 A & KR 2000057272 A & US 2001/0020695 A1 & US 6248256 B1 & WO 98/23710 A1	1-9
X	JP 2000-169867 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June, 2005 (24.06.05)

Date of mailing of the international search report

12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005955

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-43611 A (Japan Energy Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), & CN 1472293 A & KR 2004007307 A	1-9
X	JP 2000-129275 A (Hitachi, Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), (Family: none)	1-9
X	JP 11-349970 A (Daikin Industries, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), (Family: none)	1-9
X	JP 2001-329289 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), & CN 1430665 A & EP 1288279 A1 & KR 2003003750 A & US 2003/0158056 A1 & WO 01/90282 A1	1-9
X	JP 10-147682 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 June, 1998 (02.06.98), (Family: none)	1-9
X	JP 11-323369 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), & CN 1300316 A & CN 1500855 A & EP 1085077 A1 & KR 2001043532 A & US 6656891 B1 & WO 99/58628 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷

C10M 107/24, 107/34 // C10N 20:00, 20:02, 20:04, 30:00, 30:06, 40:30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.⁷

C10M 107/24, 105/18, 107/34, C10N 20:00-20:04, 30:00, 30:06, 40:30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-324187 A (出光興産株式会社), 1997. 12. 16 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 06. 2005

国際調査報告の発送日

12. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4 V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-158671 A (出光興産株式会社), 1998. 06. 16 &AU 9749663 A &CN 1245523 A &EP 959121 A1 &JP 10-158667 A &JP 2004-190039 A &KR 2000057272 A &US 2001/0020695 A1 &US 6248256 B1 &WO 98/23710 A1	1-9
X	JP 2000-169867 A (旭硝子株式会社), 2000. 06. 20 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2004-43611 A (株式会社ジャパンエナジー), 2004. 02. 12 &CN 1472293 A &KR 2004007307 A	1-9
X	JP 2000-129275 A (株式会社日立製作所), 2000. 05. 09 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 11-349970 A (ダイキン工業株式会社), 1999. 12. 21 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 2001-329289 A (出光興産株式会社), 2001. 11. 27 &CN 1430665 A &EP 1288279 A1 &KR 2003003750 A &US 2003/0158056 A1 &WO 01/90282 A1	1-9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-147682 A (出光興産株式会社), 1998. 06. 02 (ファミリーなし)	1-9
X	JP 11-323369 A (出光興産株式会社), 1999. 11. 26 &CN 1300316 A &CN 1500855 A &EP 1085077 A1 &KR 2001043532 A &US 6656891 B1 &WO 99/58628 A1	1-9